

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-113712

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
C08L 83/04
C08K 3/36
C08K 9/06
C08L101/00
//(C08L101/00
C08L 83:04)

(21)Application number : 07-030358

(71)Applicant : DOW CORNING CORP.

(22)Date of filing : 20.02.1995

(72)Inventor : ROMENESKO DAVID JOSEPH
BUCH ROBERT R

(30)Priority

Priority number : 94 321955 Priority date : 11.10.1994 Priority country : US

(54) METHOD FOR IMPARTING FIRE RETARDANCY TO ORGANIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart fire retardancy to an organic resin so as to form a modified resin composition which can be burnt at a low heat release rate without generating much smoke or evolution of toxic carbon monoxide and is useful for electric and electronic insulation components or the like by dispersing a specified silicone polymer powder in the organic resin.

CONSTITUTION: Fire retardancy is imparted to an organic resin by sufficiently dispersing (A) a silicone polymer powder comprising (i) 100 pts.wt. polydiorganosiloxane polymer and (iii) 10-150 pts.wt. silica filler, and having an average particle size of 1-1,000 μ m in (B) the organic resin to form a modified resin composition. It is desirable that component (i) is a polydimethylsiloxane gum having either functional groups of hydroxyl groups or vinyl groups, component (ii) is a silica filler treated with a hydroxyl-terminated polydiorganosiloxane having a degree of polymerization of 2-100 and having a surface area of 50-400 m²/g, and component B is a thermoplastic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113712

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	LR Y			
	LR X			
C 0 8 K 3/36	KA H			
9/06	KC Q			
C 0 8 L 101/00	LT A			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

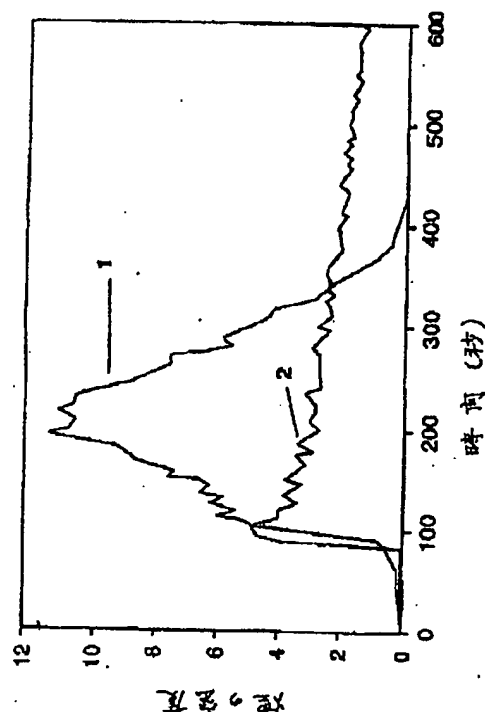
(21) 出願番号	特願平7-30358	(71) 出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)2月20日	(72) 発明者	デビッド ジョセフ ロメネスコ アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド エルム コート 4102
(31) 優先権主張番号	08/321955	(72) 発明者	ロバート レイモンド ブク アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド ブルックフィールド 1812
(32) 優先日	1994年10月11日	(74) 代理人	弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 有機樹脂に難燃性を与える方法

(57) 【要約】

【目的】 有機樹脂の難燃性を与える方法を提供すること。

【構成】 平均粒度が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ でポリオルガノシロキサンをシリカ充填材と混合することによって調製した易流動性シリコン重合体粉末を単軸又は望ましくは二軸スクリー押出機のような従来の装置を使用して有機樹脂均一に分散させる。樹脂100重量部当たり0.5～2.5重量部の濃度で前記粉末を使用すると、熱放出、煙の発生および有毒な一酸化炭素の発生が非改質樹脂に比べて著しく減少するように、改質樹脂の燃焼特性が顕著に改良される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 100重量部のポリジオルガノシロキサン重合体と、(ii) 10～150重量部のシリカ充てん材からなり、1～1000 μ mの平均粒度を有するシリコン重合体粉末を有機樹脂中に十分に分散させて改質樹脂組成物を生成させることからなることを特徴とする有機熱可塑性樹脂または有機熱硬化性樹脂から選んだ有機樹脂に難燃性を与える方法。

【請求項2】 前記シリカ充てん材成分(ii)が処理したシリカ充てん材であり、前記改質樹脂組成物が、燃焼時に燃焼速度が遅く、非改質樹脂と比較して一酸化炭素または煙の発生が少ないことを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 前記有機樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項2の方法。

【請求項4】 前記ポリジオルガノシロキサン(i)が、ヒドロキシル基またはビニル基から選んだ少なくとも1つの官能基を有するポリジメチルシロキサンガムであることを特徴とする請求項3の方法。

【請求項5】 前記処理したシリカ充てん材(ii)が、本質的に重合度が2～100のヒドロキシを末端基とするポリジオルガノシロキサンで処理された表面積が50～400m²/gのシリカ充てん材からなることを特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 前記シリコン重合体粉末が、さらに該シリコン重合体粉末100重量部当たり0.5～15重量部のアルコキシシラン接着促進剤を含有することを特徴とする請求項4の方法。

【請求項7】 前記アルコキシシラン接着促進剤は、 γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノ)エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・モノヒドロジェン・クロリド、フェニルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランからなる群から選択することを特徴とする請求項6の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機樹脂に難燃性を与える方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱可塑性または熱硬化性樹脂が燃焼するときに燃焼速度、一酸化炭素の発生および煙の発生を低減させる方法を提供する。その方法は樹脂をある種のシリコン重合体粉末で改質させることからなる。

【0002】

【従来の技術】プラスチック、特に工業用熱可塑性樹脂の工業的利用は過去数十年に渡って著しく増した。これらの材料は、家庭およびオフィス用家具、飛行機内装類、指物細工および電子又はコンピュータ装置用ケーシ

ングおよび自動車、機械類および調理器具用ケーシング等広範囲の用途がある。しかしながら、これらのプラスチックのいくつかは、コストを気にする設計技術者の創造力に富んだ心から生じる要求用途に十分に対応できない。この点で、プラスチックの機械的性質の改良、特に衝撃強度の増大の方向にかなりの努力が費されてきた。熱可塑性樹脂に種々のゴム組成物を添加することによって、これらの問題点がある程度解決されてきた。

【0003】多数のゴム組成物で熱可塑性樹脂を改質する従来の技術の試みは米国特許第4,888,390号、第4,536,529号および第3,920,770号を含む。これらの改質樹脂は優れた伸び、耐割れ性、衝撃強さおよび/または良好な加工性を有する。

【0004】プラスチック材料を使用する設計者は、火災事故が生命および財産の多数の犠牲者を出し続けているので難燃性にもプレミアムをつけている。この点、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂はそれらの有機物の性質(すなわち、本質的に燃焼性)のために満足なものではない。この欠点も、特に種々のハロゲンまたはリンの耐燃性化合物をプラスチック組成物に導入することによって研究されてきた。水和アルミナ充てん材のような水和金属化合物も単体又は他の化合物と組み合わせることによって難燃性成分として使用することができる。残念ながら、かかる作戦はそれら自体の欠点を与える、すなわち水和充てん材の添加は改質プラスチックの機械的性質を劣化させる、一方ハロゲンおよびリン化合物の多くは毒性の面から有害である。さらに、ハロゲン化合物は耐燃性を与えるが、それらの燃焼生成物は極めて腐食性である。従って、かかる化合物を含有する燃焼プラスチックのヒュームにさらされた敏感な電子部品は、それらが火の熱の影響を受けなくても大きな腐食損傷を受ける。火災の発生後、何ヶ月も悪影響が生じ、これら化合物の使用は誤った意味の安全性を与える。従って、難燃性を得る従来の手段に信頼できないプラスチック系に対する改質の必要がある。この目的に対して、プラスチックをある種のシリコン化合物で改質することによって若干の進歩が得られている。この技術の代表的なものは、種々の添加物又は化合物によって改質した難燃性熱可塑性樹脂であって、米国特許第5,064,887号、第4,387,176号、第4,536,529号、第5,017,637号およびヨーロッパ特許-A0393959号に記載されている。

【0005】エラストマー技術においても、高稠度のガム・タイプのポリジオルガノシロキサンおよび補強用充てん材から調製した易流動性粉末の形のオルガノシロキサン組成物を調製することが知られている。しかしながら、これらの組成物とここに開示した熱可塑性樹脂とを組み合わせるといふ示唆はない。

【0006】この技術は米国特許第3,824,208号およびJ-P-A2/102007号に示されている。

これらの特許に従ってシリコンゴム粉末から調製されたエラストマーは、多数の欠点、例えば、その粉末ゴムを適当な染料と混合して薄い断面のものにしたときに透明なスポットとして肉眼で識別できる有害なゲル粒子が存在することがわかっている。このゲルの問題は米国特許第 5, 153, 238 号によって本質的に解決された。これらのシリコンゴム粉末組成物は 1~1000 μm の平均粒度を有し、ポリジオルガノシロキサンを導入または直後に 100℃~200℃の温度に加熱される一定量の流動化補強用充てん剤に高稠度のポリジオルガノシロキサンを混合することによって調製される。得られたゴム粉末はさらに優れた貯蔵安定性を示し、塊状で硬化して優れた物理的性質を有する実質的にゲルを含まないエラストマーを生成する。

【0007】上記の特許によって調製されたシリコンゴム粉末は PPE 樹脂用改質剤として有用であると共に、これらの樹脂のみに対して予想外に優れた耐衝撃性と加工性を与えることがわかった。これはヨーロッパ特許-A2 0543597 号によって開示された。

【0008】上記の熱可塑性樹脂の改質における改善にもかかわらず、さらに難燃性のプラスチック材料に対する要求が依然としてある。さらに、最近の技術的傾向は、プラスチックの難燃性を評価するために用いる広く認められている試験方法はそれらの現実火災の危険を予測しないことを示唆している。従来の試験法、例えば制限酸素指数 (LOI) は試料の燃焼を維持できる大気中の最低酸素含量の目安であり、保険業者の研究室法 UL-94 は鉛直又は水平試験片の燃焼特性が決定されるが、これらの試験は耐燃性の大きさの目安を与えるだけである。後者の方法は工業的な方法であって、この試験をパスするために蒸気の種々の改質剤が典型的にプラスチックに添加される。しかしながら、上記の方法はいずれも火災における熱発生速度について特定の情報を与えず、これらの試験は試料の燃焼時における煙の発生速度又は有毒ガスの発生についての情報を与えない。これらは現実の火災における死傷の原因となる主要要素であるということがよく証明されてきた。従って、従来の試験はよく確立されていて容易に実施できるが、それらは燃焼プロセスの上記要素を測定しないから、与えられた材料の燃焼に伴う実際の責任の良好な指標ではない。

【0009】重要なパラメーター (燃焼速度および煙および一酸化炭素の発生) のさらに有望な評価法が最近開発された。この方法、ASTM の E 1354-90 法が本発明に重要な役割をはたし、以下に詳細に説明する。それはいわゆるコーン熱量計を用いて燃焼時の関数として上記燃焼要素の定量的表示をする。この方法を用いて、技術者は与えられた新しいプラスチック配合物の相対的な燃焼の危険を迅速に予想することができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】我々は、米国特許第

5, 153, 238 号に開示された一般用のシリコンゴム粉末がポリ (フェニレンエーテル) 以外の樹脂の改質に使用できることを見出した。コーン熱量計内で燃焼したとき、このシリコンゴム粉末で改質した熱可塑性または熱硬化性樹脂組成物は、非改質対照品よりも著しく低い熱発生速度および煙又は一酸化炭素の低発生を示した。その上、この難燃性は有害なハロゲン、リン又は水和化合物の添加に頼ることなく得られる。さらに我々のシリコンゴム粉末は一軸又は望ましくは二軸のスクリー押出機を使用して種々の樹脂に容易に分散することができる。これは、樹脂と改質用ゴム成分の両方が易流動性固体供給材料として取り扱うことができ、従って、例えば、ホッパーから混合装置に容易に導入できるから、プラスチックの製造業者に著しい利点を与える。

【0011】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、有機熱可塑性樹脂から選択した有機樹脂に難燃性を与える方法を提供する。該方法は、シリコン重合体粉末を前記樹脂に十分に分散させて改質樹脂組成物を生成することからなる。該改質樹脂組成物は、燃焼時に非改質樹脂に比べて低燃焼速度および一酸化炭素および煙の発生を低減させる。前記シリコン重合体粉末は 1~1000 μm の平均粒度を有する、そして (i) 100 重量部のポリジオルガノシロキサン流体またはガムと、(ii) 10~150 重量部の充てん材からなる。

【0012】

【実施例】本発明の熱可塑性または熱硬化性樹脂成分 (A) は技術的に周知であって、従来系のホモポリマー又は共重合体にすることができる。この成分 (A) はポリスチレン、高耐衝撃性のポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート又はポリ (フェニレンエーテル) から選んだ熱可塑性樹脂が望ましい。本発明によって改質される他の熱可塑性樹脂の例は、ポリスルホン、ポリ (フェニレンスルフィド)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ナイロン、アセタール、ポリエチレンおよびその共重合体、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート)、アクリル、フルオロプラスチックおよび熱可塑性ポリエステルである。

【0013】我々のシリコン重合体粉末で改質できる熱硬化性樹脂の例は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂ポリイミド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂および尿素樹脂を含む。

【0014】本発明の成分 (B) はシリコン重合体粉末であって、10~150 重量部のシリカ充てん材 (i) を混合した 100 重量部の 1 種以上のポリジオルガノシロキサン (i) からなる。

【0015】シリコン重合体粉末 (B) の調製に使用されるポリジオルガノシロキサン (i) は流体又は高稠

度の共重合体又は共重合体である。成分(i)はガムの稠度を有して、その分子内にヒドロキシル又はビニルから選んだ少なくとも1つの官能基を含有することが望ましい。この重合体の数平均分子量は、25℃で重合体に100~100,000mPa・s(センチポアズ)の粘度を与えるのに十分な値である。本発明に使用されるポリジオルガノシロキサン・ガムの粘度の別の確認は、ASTM試験法926によって決定されるウイリアムス可塑性数である。ここでの用語「可塑性数」は、体積が2cm³で高さが約10mmの円筒形試料を25℃で49ニュートンの圧縮荷重を3分間与えた後の厚さ(mm)×100として定義される。ここで意図する高稠度のポリジオルガノシロキサンは150~500のウイリアム可塑性度を有することが望ましい。

【0016】ポリジオルガノシロキサン(i)の有機基は、炭素原子数が1~20のアルキルおよび置換アルキル基のような炭化水素又はハロゲン化炭化水素基；ビニルおよび5-ヘキセニルのようなアルケニル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；およびフェニル、ベンジルおよびトリルのような芳香族炭化水素基からそれぞれ選ぶ。望ましい有機基は炭素原子数が1~4の低級アルキル基、フェニルおよび3,3,3-トリフルオロプロピルのようなハロゲン置換アルキルである。従って、ポリジオルガノシロキサンはかかる有機基を含有する単独重合体、共重合体又はターポリマーにすることができる。例えば、ジメチルシロキシ単位およびフェニルメチルシロキシ単位；ジメチルシロキシ単位およびジフェニルシロキシ単位；およびジメチルシロキシ単位、ジフェニルシロキシ単位およびフェニルメチルシロキシ単位、等からなるガムを含む。成分(i)は分子の各末端がビニル基であるおよび/またはその主鎖に沿って少なくとも1つのビニル基を含有するポリジメチルシロキサンが最適である。

【0017】流体又は高稠度(ガム)のポリジオルガノシロキサンを製造する方法は、本明細書で詳細に説明する必要がない程よく知られている。例えば、これらの重合体を製造する典型的に方法は、環状ジオルガノシロキサンの酸又は塩基を触媒とした重合からなる。

【0018】シリコーン重合体粉末(B)の成分(i)はシリカのヒューム、沈殿又は採掘形態から得た微粉砕充てん材である。前者の2つの充てん材は表面積が50m²/gを特徴とする。ヒューム状のシリカは、900m²/gと高くできるが50~400m²/gの表面積が望ましいという表面積に基いた好適な補強用充てん材である。余り望ましくない採掘シリカを用いるときには、少なくとも等重量のヒューム又は沈殿シリカと組み合わせる必要がある。

【0019】本発明のためには、シリカ充てん材はシラノール基又はシラノール基の加水分解性前駆物質を含有する液体有機ケイ素化合物と反応させることによって処

理することが望ましい。充てん材処理剤(クレープ防止剤ともいう)として使用できる化合物は、低分子量の液体ヒドロキシ又はアルコキシを末端基とするポリジオルガノシロキサン、ヘキサオルガノジシロキサンおよびヘキサオルガノジシラザンのような成分を含む。充てん材処理剤の全部又は一部におけるSiを結合した炭化水素基は、炭素-炭素の二重結合のような置換基を含む。該処理用化合物は平均重合度が2~100のオリゴマーのヒドロキシを末端基とするポリジメチルシロキサンが望ましい。この種の極めて望ましい処理流体は2~100の重合度を有する。

【0020】本発明の方法に用いるシリカ充てん材は、ポリジオルガノシロキサンと混合してシリコーン重合体粉末(B)を生成する前に、充てん材の重量を基準にして10~45重量%の充てん材処理剤と反応させることが望ましい。充てん材の処理はシリコーン重合体粉末の調製に使用したものと同一の混合容器で行うことができる。シリカ又は他の補強用充てん材は典型的に処理プロセス中に100℃~200℃の温度に保持する。或いは、シリコーン重合体粉末の調製中に高稠度のポリジオルガノシロキサンと混合している間に充てん材を処理することができる。望ましい実施態様において、充てん材とポリジオルガノシロキサンが本法の高乱流の流動化状態にある間にポリジオルガノシロキサンと補強用充てん材との混合中に、混合室中に噴霧させる。

【0021】極めて望ましい実施態様において、シリコーン重合体粉末組成物にアルコキシシラン接着促進剤(iii)も導入する。このアルコキシシラン接着促進剤は、その分子に炭素原子数が1~4の少なくとも1つのアルコキシ基、およびエポキシ、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、ビニル、フェニル又はN-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノアルキル・ヒドロクロリドから選んだ少なくとも1つの基を含有する。望ましいアルコキシシラン接着促進剤は一般式QSi(OMe)₃〔式中Meはメチル基を示しQはエポキシアルキル基、アクリルオキシアルキル基、メタクリルオキシアルキル基、ビニル基、フェニル基およびN-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノアルキル・モノヒドロジェン・クロリド基から選ぶ〕を有する。かかるアルコキシシランの特定の例はγ-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・モノヒドロジェン・クロリド、フェニルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランを含む。

【0022】そのアルコキシシラン接着促進剤を用いる場合、それは前記シリコーン重合体粉末100重量部当り0.5~15重量部で添加する。その添加はポリジ

ルガノシロキサンと被処理シリカ充てん材を混合した後で行なうのが望ましい。

【0023】上記成分の外に、我々の組成物にはさらに多くの成分を添加することができる。これらの成分は石英、炭酸カルシウムおよびけいそう土のような増量用充てん材；酸化鉄および酸化チタンのような顔料；カーボンブラックおよび微粉碎金属のような電気伝導用充てん材；酸化セリウム水和物、三水和アルミナ、水酸化マグネシウム、有機リン化合物および他の難燃物質のような難燃剤を含む。

【0024】シリコン重合体粉末（B）は、補強用充てん材を高稠度のポリジオルガノシロキサンと混合させながら補強用充てん材を流動化状態に保ち、十分なせん断を加えて得られる充てん材コーテッド重合体粒子のサイズを小さくさせて1~1000 μ mの平均粒度をもった均一粉末にする混合装置で調製することができる。適当なミキサーは、鉛直に配向された円すい形室の底部に高速せん断刃を有するブレンダー（商品名Warin g）およびドイツのラインシュタール・ヘンシエル（R heinsla hl Hensche l）社製のミキサーを含む。

【0025】米国ケンタッキー州のフローレンスに在るリトルフォード・プロス社製のミキサー／粗砕機が我々の望ましい混合装置である。これらのミキサーは、水平配向の円筒形混合室に少なくとも1枚のブラウ又はT型ブレードを有するために「ブラウ（p low）」又は「ブラウシェア（p lowshare）」ミキサーと呼ばれる。ブラウ・ブレードは、その刃先を円筒形混合室の周辺に近接させて室の水平軸上で回転する。シリカを流動化状態に保ち、重合体粒子をシリカ全体に均一に分散させて均一混合体を得る外に、ブラウ・ブレードも高速せん断刃によって生成されて室にも存在する最終粒子を集塊させて必要な最終粒度を得ると考えられる。シリカを流動化状態に保つのに必要なブラウ・ブレードの速度は典型的に30~200rpmであって、混合室の容量および最終粉末の粒度範囲に依存する。容量が130lの混合室を使用する場合のブラウ・ブレードの速度は80~180rpmが望ましい。混合室の容量が大きくなるのに比例して速度は遅くなる。混合室はポリジオルガノシロキサンの粒度を微粉末にさせるのに必要なせん断力を提供するために少なくとも1枚の高速細断ブレードも含む。望ましい実施態様の混合室は、10.2~22.9cmの直径を有して回転する1~6枚のブレードの少なくとも1つのアレイを含む。そして最小直径のブレードは混合室の壁に近接して配置される。細断ブレードの速度は、本発明のシリコン重合体粉末を30分までの時間で調製する必要があるときには2000~4000rpmの範囲内にする必要がある。

【0026】シリコン重合体粉末（B）を製造する望ましい方法において、補強用充てん材の少なくとも一部

は、混合室内で充てん材粒子を十分にかくはんして集塊を分解させ、空気や他のガスを充てん材粒子間に閉じ込め、それらの粒子を混合室に懸濁させることによって高乱流の流動化状態に保つ。懸濁した充てん材粒子は、流動床の特徴を呈して充てん材と共に又はその添加直後に混合室へ添加されるポリジオルガノシロキサンの粒子を迅速に被覆する。上記のさらに別の成分は充てん材又はポリジオルガノシロキサンと一緒に混合室へ添加することができる。しかしながら、アルコキシシラン接着促進剤（i i i）を使用する場合には、この成分は、ポリジオルガノシロキサン（i）とシリカ（i i）を混合した後に添加する必要がある。

【0027】望ましい方法における被処理シリカ充てん材の粒子は、ポリジオルガノシロキサンを添加する前に流動化させて100℃以上の温度に加熱する必要がある。ゲル粒子の存在を回避又は最少にするために、混合室内の温度はシリコン重合体粉末（B）の全製造工程中100℃~200℃、望ましくは100℃~150℃の温度に典型的にシリカの量に依存して2~120分間維持する。

【0028】本法の望ましい実施態様において、所定量のシリコン重合体粉末を調製するのに必要な混合室の容量を小さくするために、流動化中に充てん材の体積が著しく増すので充てん材の一部を最初に添加する。残りの充てん材は最初ホッパー又は他の適当な分与容器に入れて、ミキサーに最初に存在するシリカの体積がポリジオルガノシロキサン粒子のコーティングおよび高密度化のために減少する際に混合室に落下させる。この充てん材添加法は微粉碎オルガノシロキサン組成物の調製プロセスを通して混合室の全容積を利用する。

【0029】我々の方法を用いて調製した易流動性シリコン粉末組成物は、ゴムの可塑性を余り変えることなく60℃までの温度で長期間貯蔵することができる。

【0030】本発明の組成物は、0.5~25重量部、望ましくは1~15重量部のシリコン重合体粉末（B）を100重量部の樹脂（A）と十分に混合することによって調製する。この混合は高温で種々の成分を高粘度樹脂に分散させて従来の方法によってできる。かかる混合工程の温度および他の条件は選んだ特定の樹脂に依存し、当業者により日常実験によって決定される。或いは、シリコン重合体粉末は予め樹脂（A）と混合し、次にその混合物を押出機に供給することができる。このための適当な装置の例は二軸スクリュウ押出機および単軸スクリュウ押出機のような機械を含む。

【0031】成分（B）と（A）を十分に混合した後、得られた改質樹脂は一般に押出、真空成形、射出成形、吹込成形又は圧縮成形のような従来の方法によって加工してプラスチック部品を製造することができる。燃焼されるとき、これらの部品は対応する非改質成形部品よりも低熱放出速度を有して煙や一酸化炭素の発生が少な

い。かかる部品は種々の工業的用途、例えば、高難燃性が必要なところ、特に前記燃焼要素がヒトの生命および財産の損失の危険を提起する場合に利用される。これらの用途の例は、窓および壁のカバー；モータ、コイルおよび変圧器の絶縁のような電気および電子絶縁部品；機械コンピュータおよびハンド工具のような種々の電気および電子装置用ハウジング；構造用部材；家具；エンジンおよび内部構造部品のような自動車部品；および飛行機の内装部品を含む。

【0032】次の実施例は本発明の方法および組成物をさらに説明するために示す。実施例における全ての部およびパーセントは重量を基準にしている、そして測定値は特にことわらない限り全て25℃で得た。

【0033】実施例1

本発明のシリコンゴム粉末は、最初にシリカ充てん材を処理し、次に被処理充てん材をポリジメチルシロキサン・ガムと次のように混合して調製した。

【0034】容量が130lのリトルフォード・ミキサー／粗砕機(FM 130D型)の混合室を加熱して135℃の温度に保持した。その混合室に窒素を3.40 m³/秒の流量で流通させた。その窒素流量を次に0.283 m³/秒に下げて、公称表面積が250 m²/gのヒューム・シリカ31.95部の装入量の約半分を添加した。そのミキサーのチョッパーおよびブラウ・ブレードを始動(ブラウ・ブレードが約160 rpmそしてチョッパー・ブレードが3400 rpm)させて、平均重合体が8で粒度が0.00004 m²/s(40 cs)のヒドロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン6.80部をアトマイザー・ノズルを使用して混合室内に噴霧させた。1分後に0.142モル%のメチルビニルシロキサン単位を有してウイリアムス可塑数が150を示すジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン59.17部をその混合室に添加した。次に7.2モル%のCH₃SiO_{3/2}単位、2.4モル%の(CH₃)₂SiO単位、3.2モル%の(CH₃)₃SiO_{1/2}単位、15.4モル%の(CH₂=CH)(CH₃)SiO単位および50モル%のphSiO_{3/2}単位(phはフェニル基を表わす)を含有するオルガノシロキサン共重合体樹脂2.07部に加えて残りのシリカを導入した。

【0035】窒素のページ流量を3.40 m³/sに上げて、内容物をさらに20分間混合し、その後ミキサーを50℃以下に冷却して、易流動性微粒砂糖の外観をもったシリコンゴム粉末を単離した。

【0036】実施例2

20分の混合工程の後に接着促進剤のγ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン1.75部を添加したことを除いて実施例1の方法に従った。この付加成分は、前記冷却工程を実施する前に高温で10分間混合した。得られたシリコンゴム粉末は易流動性のもろい粉末で

あった。

【0037】ポリスチレン(PS)の改質

別のシリコン材料を使用して汎用ポリスチレン樹脂(ダウケミカル社の商品名Styron 685D)を5%および15%の添加水準で改質した。これらの混合物は押出機(Haake システム 90 TW 100型)で調製した。押出機のゾーン1は200℃に設定し、ゾーン2~4は210℃に設定した。

【0038】比較の組成物も使用してポリスチレン樹脂を改質した、そしてそれらは次のように定義される：比較例1は、60 Pa·s(60,000 cP)の粘度を有するトリメチルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン流体であった。

【0039】比較例2は、0.142モル%のメチルビニルシロキサン単位を含有し実施例1の調製に用いたウイリアムス可塑数が150を示すジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン・ガムであった。

【0040】比較例3は、比較例2のポリジメチルシロキサン・ガムと；本質的に3 Pa·s(3,000 cP)の粘度を有するジメチルビニルシロキシで末端封鎖したポリジメチルシロキサン82%と本質的に(C₆H₅)₃SiO_{1/2}単位SiO₂単位からなる(モル比が約0.75:1)ベンゼン可溶性シロキサン樹脂共重合体18%からなる混合体との2:1の混合物であった。

【0041】表1に示した割合の上記混合物の各々を12.7×3.2×100 mmの寸法の試験バー中に成形した。これらの試験バーの燃焼特性はASTMのE1354-90試験法に従ってコーン熱量計を使用して評価した。要約すると、上記試験バーの8個をアルミニウム箔トレイ上に並列に配列させて約100 mm×100 mmの燃焼表面と3.2 mmの深さを提供した。それらの試料を含むトレイをロードセルのプラットホーム上に置いた。試料上に配置した切頭円すいヒーターを使用して試料表面を30 kw/m²の制御熱輻射束で加熱した。試験は熱シールドを除去して入射輻射エネルギーを試料の露出表面に当てることから始めた。コーンヒーターと試料間に配置の火花点化器を使用して加熱の結果として発生するガスに点化した。これらのガス並びに燃焼中に生成する煙をコーンヒーターを介して排気フードによって吸引した、後者はダクトを通して排気ブローへ接続される。ダクト中のガス探針が燃焼ガスを試料採取し、赤外線分析装置を使用して一酸化炭素の生成を連続的に監視した。同様に、ダクト内のヘリウム・ネオン・レーザ煙計を使用して、試料の燃焼時に生成する煙の量を連続的に測定した、ここで報告される煙の密度がその直接表示である。試料の燃料中に放出された熱を排気流中の酸素濃度およびその流量の連続測定から計算した。

【0042】図1はポリスチレン試料についてコーン熱

量計試験の結果を示し、燃焼時間の関数としての熱放出を示す。

【0043】図2は図1のポリスチレン試料についてコーン熱量計の結果を示し、燃焼時間の関数としての熱放出を示す。

【0044】図3は図1のポリスチレン試料についてコーン熱量計の結果を示し、燃焼時間の関数としての煙の発生を示す。

【0045】ポリスチレン試料の燃焼時間の関数としての熱放出、一酸化炭素の生成および煙の発生を示すコーン熱量計試験の代表的結果をそれぞれ図1～3にプロットした。図1の縦軸は所定の時間に放出された熱(kW/m^2)を示す。図2の縦軸は所定の時間に排気ダクト流に放出された一酸化炭素の量(電圧で測定、すなわち $\text{CO}\% = (\text{ボルト} - 0.15) / 5$)を示す。図3の縦軸は所定の時間における排気ダクト中の煙の密度(吸光単位で測定)を示す。3つの図面の各々における曲線1は対照材料(すなわち、非改質ポリスチレン樹脂)を示し；曲線3は比較例2の15%のポリジメチルシロキサ

表

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリスチレン	100	100	100
対照試料(0%シリコーン)			
下記のもので改質したポリスチレン			
比較例1の15%	86	78	94
比較例2の15%	68	50	87
比較例3の15%	51	40	57
実施例1の5%	37	21	35
実施例1の15%	38	22	42

表1の結果は、本発明のシリコーンゴム粉末が非改質ポリスチレン組成物並びに類似のシリコーンゴム又はシリコーンゴム/樹脂混合物で改質したポリスチレンに比較してピーク燃焼熱、一酸化炭素の生成および煙の生成が予想外に低減したことを示す。

【0048】ポリ(フェニレンエーテル)(PPE)の改質

3つの異なる水準の例2で調製したシリコーンゴム粉末を前記TW100押出機を使用してポリ(フェニレンエーテル)樹脂と混合して本発明の組成物を生成した、シリコーンおよびPPEの相対量を表2に示した。使用した樹脂(HPX-100L)は三菱化成から入手した、それはポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)として記載される。用いた押出機の場合は次の通りであった。

【0049】供給ゾーン1の温度=280℃；

混合ゾーン2の温度=310℃

混合ゾーン3および排出ゾーン4の温度=300℃

スクリー速度=50rpm；

ダイ=3.2mm(1/8in)直径のストランド・ダ

ン・ゴムで改質したポリスチレン樹脂を示し；曲線3は実施例1の5%のシリコーンゴム粉末で改質したポリスチレン樹脂を示す。実施例1のシリコーンゴム粉末の15%でのポリスチレン樹脂の改質はその5%のみでの改質に比べて余り変化がなかったため、前者の結果を図面から明快にするために省略した。

【0046】改質したポリスチレン樹脂の燃焼特性を非改質ポリスチレンと比較し、それを表1に示した。それぞれの場合に、表示した値は対照樹脂によって得られたピーク値に対する特定樹脂系のそれぞれの性質を計算したパーセントである、後者の値は対照ピークが観察されたときにとった。例えば、実施例1のシリコーンゴム粉末で改質したポリスチレン樹脂の相対的熱放出は、この試料のピーク熱放出を対照試料のピーク熱放出で割ることによって計算した。上記ポリスチレン樹脂のピーク熱、一酸化炭素(CO)の生成および煙の発生の相対値を表1に示す。

【0047】

1

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリスチレン	100	100	100
対照試料(0%シリコーン)			
下記のもので改質したポリスチレン			
比較例1の15%	86	78	94
比較例2の15%	68	50	87
比較例3の15%	51	40	57
実施例1の5%	37	21	35
実施例1の15%	38	22	42

イ。

【0050】上記混合工程からの押出品は冷却し、ペレット細断し、100℃で2.5時間乾燥し、スクリー形射出成形機(ボーイ・マシン社製ボーイ15S型)を使用して12.7×3.2×100mmの寸法の試験バーを成形した。用いた成形パラメーターは次の通りであった。

【0051】混合ゾーン1および2の温度=300℃、ノズルゾーン3の目盛設定=72、

型の温度 = 74℃(165°F)、

射出圧力 = 54.2MPa、

スクリー吐出設定点=2.0、

型クランプ圧力 = 29.7MPa、

スクリー速度 = 100rpm、

ショットサイズの目盛 = 36、

成形時間 = 30秒。

【0052】これらの試験バーの燃焼特性はASTMのE135-90法に従ってコーン熱量計を使用して評価した。コーン熱量計の結果を表2に示す、対照試料として商用PPE成形用樹脂(商品名NORYL731)を

使用した。本発明の組成物の火災特性をこの対照試料と比較した。NORYL 731はゼネラルエレクトリック社の製品であって、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)樹脂70~60部と高耐衝撃性

表 2

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
NORYL 731(対照試料 0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したPPE			
実施例2の15%	33	30	29
実施例2の5%	33	30	21
実施例2の1%	33	26	21

ポリプロピレン(PP)の改質

実施例2の粉末シリコンゴムを使用してポリプロピレン樹脂(Exxon Chemical Polymer

表 3

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリプロピレン 対照試料(0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したポリプロピレン			
実施例2の1%	95.0	89.6	85.5
実施例2の5%	55.4	39.6	77.4
実施例2の8%	53.8	31.2	67.7
実施例2の10%	50.0	29.2	64.5

ポリカーボネート(PC)の改質

実施例2の粉末シリコンゴムを使用してポリカーボネート樹脂(ダウ・プラスチック社の商品名(ALIBR

表 4

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリカーボネート 対照試料(0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したポリカーボネート			
実施例2の1%	55.2	40.9	38.5
実施例2の5%	41.4	23.3	44.4

上表から、本発明によってシリコンゴム粉末で改質した樹脂は、燃焼したときに対応する非改質樹脂よりも著しく少ない熱、一酸化炭素および煙を発生することがわかる。

【0056】高耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)の改質

従来の難燃剤と組み合わせた本組成物の低耐燃焼を示すために、表5に示した配合物をPS試料の場合に記載したように調製した。使用した樹脂はダウケミカル社から入手した高耐衝撃性ポリスチレン(商品名STYRON 487-27-W)であった。これを対照試料として、および商品名DECHLORANE PLUS 100

ポリスチレン(HIPS)30~40部との混合物と考えられる。これは、100%PPE試料の処理は重合体の分解なしにできないから対照試料として使用した。

【0053】

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
NORYL 731(対照試料 0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したPPE			
実施例2の15%	33	30	29
実施例2の5%	33	30	21
実施例2の1%	33	26	21

s Groupの商品名ESCORENE)を表3に示した量で前記の混合法を用いて改質した。

【0054】

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリプロピレン 対照試料(0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したポリプロピレン			
実施例2の1%	95.0	89.6	85.5
実施例2の5%	55.4	39.6	77.4
実施例2の8%	53.8	31.2	67.7
実施例2の10%	50.0	29.2	64.5

E)を表4に示した水準で前記の混合法を用いて改質した。

【0055】

組 成 物	燃焼特性(対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリカーボネート 対照試料(0%シリコン)	100	100	100
下記のもので改質したポリカーボネート			
実施例2の1%	55.2	40.9	38.5
実施例2の5%	41.4	23.3	44.4

0および酸化アンチモン(Sb_2O_3)で改質したものとして試験した。DECHLORANE PLUS 1000はOccidental Chemical社の製品であって、高塩素化芳香族難燃性添加物である。

【0057】寸法がそれぞれ3.2×12.7×127mmおよび1.6×12.7×127mmの試験バーを調製して、保険業者の研究室標準法UL-94に従って難燃性試験を行った。この方法で、試料を鉛直に保持してブンゼンバーナで10秒間点火した、試料の下は綿棒を配置した。材料の燃焼特性バーナを除去した後に観察して、それらを次のクラスにグループ分けする：

V-0 V-1 V-2

各試料の残炎時間	≤10秒	≤30秒	≤30秒
条件設定5に対する	≤50秒	≤250秒	≤250秒

全残炎時間

粒子に火炎吹付けによって

綿表示器が点火される第2

の火炎吹付け後の残炎+残燼

時間

0

0

0

UL-94法に従って、上記HIPSおよび改質HIPS試料の燃焼結果を第5表に示す。この表もコーン熱量計の結果を示し、表示のパーセントは比較例4に基づい

た対照試料に対する相対値である。

【0058】

表 5

組成物	対照	実施例4	実施例5	比較例4
HIPS	100	77	76	78
DECHLORANE (PLUS 1000)	—	18	18	18
Sb ₂ O ₃	—	4	4	4
実施例2	—	1	2	—
UL-94の結果				
3. 2mmのバー	*	V-1	V-0	*
1. 6mmのバー	*	V-2	V-2	V-2
コーン熱量計の結果				
	燃焼特性 (対照試料の%)			
ピーク熱		66	58	100
生成CO		61	57	100
生成煙		55	65	100

註) *印は、試料は鉛直位置で完全に燃焼したが、この試験によって評価できなかったことを示す。

【0059】表5から、従来の難燃剤を組み合わせたものからなる我々の組成物が、UL-94の試験において実施例2のシリコンゴム粉末を含有しないところの対応する組成物より優れていることがわかる。

【0060】実施例6

ポリジメチルシロキサン流体を主成分とした次の組成を有するシリコン重合体粉末を調製した。

【0061】(i) 380m²/gの表面積を有するシリカ3.876部；

(ii) 30Pa・sの粘度を有するジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン4.260部；

(iii) 10重量%のビニル基と16重量%のヒドロキシル基を含有するヒドロキシルを末端基とするポリジメチルシロキサン87部；

(iv) ヘキサメチルジシラザン1.412部；および
(v) 水180部

その粉末は実施例1に記載したものと類似の方法で調製した。シリカの一部(1.934部)をそのミキサーに

表

6

導入して5分間予備混合した。窒素を1.70m³/sの流量で導入した。次にそのミキサー中に300部のヘキサメチルジシラザン(iv)を噴霧して、その系を483kPaのゲージ圧の水蒸気を使用して20分間加熱した。得られた被処理シリカをミキサーから取り出し、残りのシリカについてもこの方法を反復してシリカを予備処理した。

【0062】上記の予備処理したシリカ3000部をリトルフオード装置で5分間混合し、窒素を1.70m³/sの流量で導入した。次にポリジメチルシロキサン(ii)を添加し、続いて残りのシリカを添加した。水および成分(iii)を添加し、次に残りのヘキサメチルジシラザンをそのミキサー中に噴霧させた。483kPaの圧力の水蒸気で加熱しながら混合を30分間続け、シリコン重合体に粉末を生成した。

【0063】上記の粉末を、前記のように5%の水準で添加してポリスチレン樹脂を改質した。コーン熱量計試験の結果を表6に示す。

【0064】

組成物	燃焼特性 (対照試料の%)		
	ピーク熱	生成CO	生成煙
ポリスチレン	100	100	100

対照試料（0%シリコーン）
 下記のもので改質したポリスチレン
 実施例6の5%

【図面の簡単な説明】

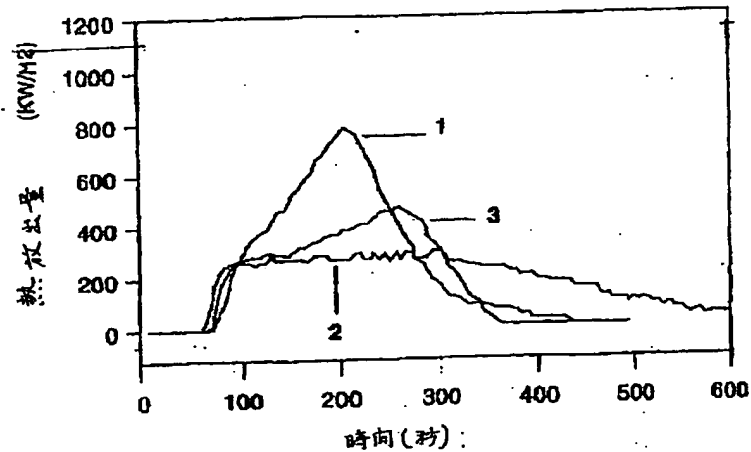
【図1】 ポリスチレン試料についてコーン熱量計試験の結果を示し、燃焼時間の関数としての熱放出を示す。

【図2】 図1のポリスチレン試料についてコーン熱量計の結果を示し、燃焼時間の関数としての熱放出を示す。

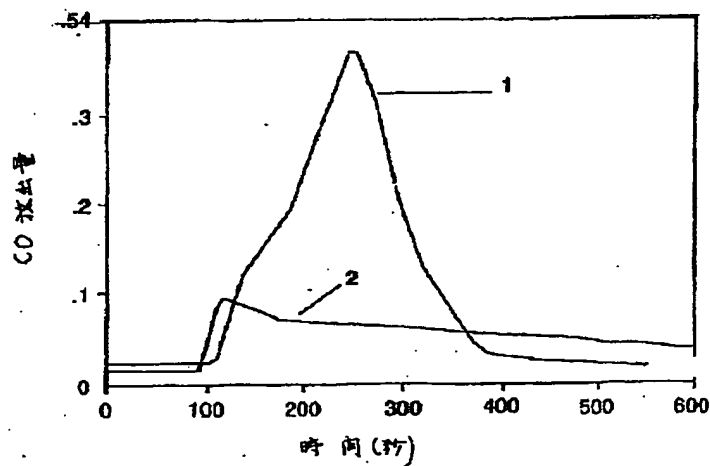
25 23 37
 す。

【図3】 図1のポリスチレン試料についてコーン熱量計の結果を示し、燃焼時間の関数としての煙の発生を示す。

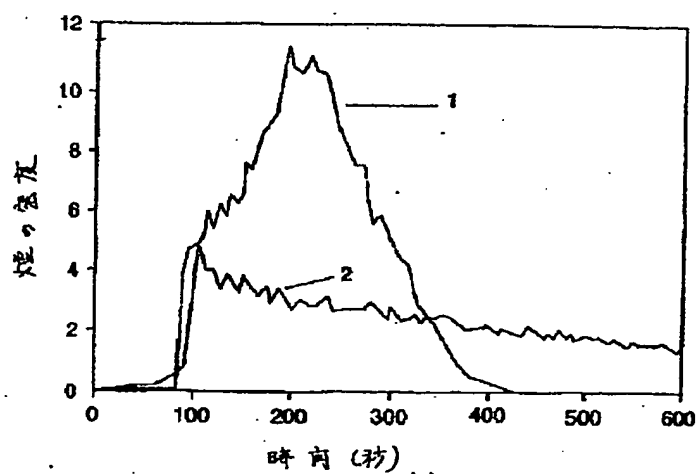
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

/(C 0 8 L 101/00

83:04)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所